

A0

MENU | SEARCH | INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05325948

(43) Date of publication of application:
10. 12. 1993

(51) Int. Cl.

H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21) Application number: 04162128 (71) Applicant: OSAKA GAS CO LTD

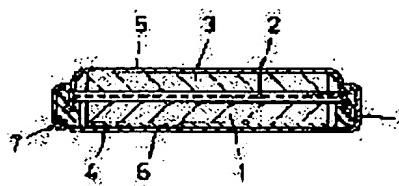
(22) Date of filing: 27. 05. 1992 (72) Inventor: MABUCHI AKIHIRO
TOKUMITSU KATSUHISA

(54) MANUFACTURE OF NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve charge/discharge cycle properties of a lithium secondary battery by enhancing its output energy density and discharge capacity in a unit of volume

CONSTITUTION: A mixture of an anisotropic pitch of 0.8–0.998 in aromatic index fa and isotropic pitch and/or aromatic component is cross-linked by a cross linking agent, and then a carbon precursor gained thereby is baked in a nonoxidative atmosphere to obtain a carbonic negative electrode material for a lithium secondary battery. The aromatic component includes condensation polycyclic hydro carbone, condensation heterocyclic compound, anthracene oil, naphthalene oil, methyl naphthalene oil, etc., and the cross



linking agent includes aromatic dimethanol, aromatic aldehydo, etc. The carbon precursor can also be gained by cross-linking condensation polycyclic hydro-carbon and/or condensation heterocyclic compound by the cross linking agent. The carbon precursor can be baked to form a carbon material with its crystalline and noncrystalline parts combined. The carbonic negative electrode material is provided with lithium, etc., and used for a negative electrode of a lithium secondary battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998 Japanese Patent Office

MENU**SEARCH****INDEX**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-325948

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/02
4/58
10/40

識別記号

府内整理番号

D

F I

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平4-162128

(22)出願日

平成4年(1992)5月27日

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 馬淵 昭弘

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

(72)発明者 德満 勝久

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴田 充生

(54)【発明の名称】 負極材の製造方法およびリチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 リチウム二次電池において、出力エネルギー密度、単位体積当りの放電容量を高め、充放電のサイクル特性を向上させる。

【構成】 芳香族指数 f_a が $0.8 \sim 0.998$ の異方性ピッチと、等方性ピッチ及び／又は芳香族成分との混合物を架橋剤で架橋した後、得られた炭素前駆体を非酸化性雰囲気中で焼成し、リチウム二次電池の炭素質負極材を得る。芳香族成分には、縮合多環炭化水素、縮合複素環化合物、アントラゼン油、ナフタレン油、メチルナフタレン油などが含まれ、架橋剤には、芳香族ジメタノール、芳香族アルデヒドなどが含まれる。前記炭素前駆体は、縮合多環炭化水素及び／又は縮合複素環化合物を架橋剤で架橋することによっても得ることができる。前記炭素前駆体を焼成すると、結晶質部分と非晶質部分とが結合した炭素材が得られる。炭素質負極材に、リチウムなどを担持し、リチウム二次電池の負極として使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 異方性ピッチと、等方性ピッチまたは芳香族成分との混合物を架橋剤で架橋した後、非酸化性雰囲気中で加熱処理する負極材の製造方法。

【請求項2】 架橋剤が、芳香族ジメチレンハライド、芳香族ジメタノール、芳香族ジカルボニルハライド、および芳香族アルデヒドからなる群から選択された少なくとも一種である請求項1記載の負極材の製造方法。

【請求項3】 芳香族成分が、縮合多環炭化水素、縮合複素環化合物、アントラセン油、脱晶アントラセン油、ナフタレン油、メチルナフタレン油、タール、クレオソート油、エチレンポトム油、カルボル油、およびソルベントナフサから選択された少なくとも一種の成分である請求項1記載の負極材の製造方法。

【請求項4】 縮合多環炭化水素又は縮合複素環化合物を架橋剤で架橋した後、非酸化性雰囲気中で加熱処理する負極材の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の方法で得られた負極材を備えているリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、出力エネルギー密度、放電容量が大きく、充放電特性に優れた負極材の製造方法、およびこの方法により得られた負極材を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池は、高エネルギー密度型二次電池の一種として注目されている。前記リチウム二次電池においては、負極活性物質としてリチウム、正極活性物質として金属カルコゲン化物、金属酸化物が用いられ、電解液として非プロトン性有機溶媒に塩を溶解させた電解液が使用されている。

【0003】しかし、このようなリチウム二次電池において充放電を繰り返すと、リチウムが樹枝状に析出し、両極が短絡する。そのため、充放電のサイクル寿命が短い。

【0004】そこで、米国特許明細書第4002492号には、アルミニウムや、鉛、カドミウム及びインジウムを含む可融性合金を用い、充電時にリチウムを合金として析出させ、放電時には合金にリチウムを溶解させる方法が提案されている。しかし、このような方法では、樹枝状リチウムの析出は防止できるものの、電池のエネルギー密度が低下する。また、リチウムがセバレータを通して正極に至る可能性が高く、電池の寿命も短くなる。

【0005】特開昭63-114056号公報および特開昭62-268056号公報には、放電容量を高めるため、纖維状又は粉末状炭素材を含む多孔質担体にリチウムを担持させた負極が提案されている。しかし、担体

を得るために、前記炭素材と結合剤とを混合してシート状に成形する必要があり、多孔質担体及び電池の生産性が低下する。しかも、多孔質担体は、炭素材を結着させるの結合剤を必要とするので、必然的に炭素材の含量が少なくなる。そのため、リチウムの担持量、ひいては出力エネルギー密度、放電容量を高めるのが困難である。

【0006】従って、本発明の目的は、出力エネルギー密度、単位体積当たりの放電容量が大きく、充放電のサイクル特性が向上した負極材の製造方法、およびリチウム二次電池を提供することにある。

【0007】

【発明の構成】本発明者らは、異方性ピッチ、縮合多環炭化水素又は縮合複素環化合物を焼成すると結晶質の炭素材が生成すること、等方性ピッチと芳香族成分を焼成すると非晶質の炭素材が生成することに着目して、鋭意検討の結果、前記異方性ピッチなどと等方性ピッチなどを架橋剤で架橋させて焼成すると、結晶質と非晶質との割合を任意に調整でき、得られた炭素材がリチウム二次電池の負極材として優れた特性を示すことを見いだし、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、異方性ピッチと、等方性ピッチまたは芳香族成分との混合物を架橋剤で架橋した後、非酸化性雰囲気中で加熱処理する負極材の製造方法を提供する。

【0009】また、本発明は、縮合多環炭化水素又は縮合複素環化合物を架橋剤で架橋した後、非酸化性雰囲気中で加熱処理する負極材の製造方法を提供する。

【0010】さらに、本発明は、前記の方法で得られた負極材を備えているリチウム二次電池も提供する。

【0011】本発明の方法で使用する異方性ピッチの種類は特に制限されず、石油系又は石炭系ピッチのいずれも使用できる。異方性ピッチとしては、例えば、芳香族指数faが0.8~0.998、好ましくは0.83~0.995のピッチが使用できる。

【0012】好ましい異方性ピッチの軟化点は、例えば、230~330°C、特に250~300°C程度である。また、異方性ピッチのキノリン不溶分は、通常、25~70重量%、好ましくは30~60重量%程度、ベンゼン不溶分は、40~90重量%、好ましくは45~90重量%程度である。さらに、FDマスにおける異方性ピッチのベンゼン可溶分の数平均分子量は、通常、350~600、好ましくは375~550程度である。

【0013】等方性ピッチ及び芳香族化合物としては、例えば、沸点400°C以下、好ましくは200°C以下の低沸点成分が使用できる。このような等方性ピッチ及び芳香族成分は、混合物の軟化点を下げるのに、反応操作性を高める上で有利である。

【0014】等方性ピッチは、石油系又は石炭系ピッチのいずれであってもよく、例えば、芳香族指数faが

0.8～0.98のピッチが使用できる。

【0015】等方性ピッチは通常キノリン不溶分が0～10重量%程度であり、好ましい等方性ピッチは、100℃以下の軟化点を有している。等方性ピッチのベンゼン不溶分は、1～25重量%、好ましくは7～20重量%程度である。さらに、FDマスにおける等方性ピッチのベンゼン可溶分の数平均分子量は、通常、200～400程度である。

【0016】また、芳香族成分としては、例えば、ナフタレン、アズレン、インダセン、フルオレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ビレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの2環以上の縮合多環炭化水素；インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントロジンなどの3員環以上の複素環基と芳香族炭素とが縮合した縮合複素環化合物；アントラセン油、脱晶アントラセン油、ナフタレン油、メチルナフタレン油、タール、クレオソート油、エチレンボトム油、カルボル油、ソルベントナフサなどの芳香族系オイルが例示される。これらの芳香族成分は、架橋反応に悪影響を及ぼさない置換基、例えば、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基などを有していてよい。

【0017】これらの芳香族化合物は、一種又は二種以上使用することができる。また、芳香族化合物は、前記等方性ピッチと併用してもよい。さらに、ビフェニル、ビナフタレンなどの環集合化合物と併用することもできる。好ましい芳香族化合物には、混合物の軟化点を低下させるため、液状の成分、例えば、芳香族系オイル、特にメチルナフタレン油などが含まれる。

【0018】なお、縮合多環炭化水素及び／又は縮合複素環化合物は、前記異方性ピッチと併用することなく、架橋剤で架橋してもよい。この場合にも、架橋させて焼成すると、結晶質と非晶質との割合を任意に調整できる。

【0019】前記異方性ピッチと等方性ピッチ及び／又は芳香族化合物との混合割合は、所望する特性に応じて広い範囲で選択でき、例えば、混合物中の異方性ピッチの含量は5～95重量%、好ましくは10～70重量%程度である。異方性ピッチの含量が5重量%未満では、混合物の軟化点が低くなり、均一な架橋が容易となるが、炭素材中の結晶質部分の割合が低下する。

【0020】本発明では、(1)前記異方性ピッチと等方性ピッチ及び／又は芳香族化合物との混合物、又は(2)縮合多環炭化水素及び／又は縮合複素環化合物を架橋剤で架橋させ、炭素前駆体を得る。

【0021】架橋剤としては、前記(1)の複数の成分又は前記(2)の成分を架橋できる種々の化合物が使用できる。架橋剤としては、例えば、キシリレンジクロラ

イドなどの芳香族ジメチレンハライド；キシリレンジグリコールなどの芳香族ジメタノール；テレフタル酸クロライド、イソフタル酸クロライド、フタル酸クロライド、2,6-ナフタレンジカルボン酸クロライドなどの芳香族ジカルボニルハライド；ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-メトキシベンズアルデヒド、2,5-ジヒドロキシベンズアルデヒド、ベンズアルデヒドジメルチアセタール、テレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、サリチルアルデヒドなどの芳香族アルデヒドが例示される。これらの架橋剤は一種又は二種以上使用できる。

【0022】架橋剤の使用量は、前記炭素前駆体及び炭素材の特性に応じて広い範囲で選択でき、例えば、異方性ピッチの平均分子量に対して、0.2～10モル、好ましくは1～3モル程度である。また、縮合多環炭化水素及び／又は縮合複素環化合物1モルに対する架橋剤の使用量は、通常、0.5～2モル程度である。

【0023】架橋剤による架橋は、通常、酸触媒の存在下で行なわれる。酸触媒としては、例えば、ルイス酸、ブレンステッド酸などの慣用の酸が使用できる。ルイス酸には、例えば、ZnCl₂、BF₃、AlCl₃、SnCl₄、TiCl₄などが含まれ、ブレンステッド酸には、例えば、p-トルエンスルホン酸、フルオロメタノスルホン酸、キシレンスルホン酸などの有機酸、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸が含まれる。好ましい酸触媒には、ブレンステッド酸が含まれる。

【0024】酸触媒の使用量は、反応条件及び前記混合物の反応性などに応じて選択でき、例えば、前記架橋剤に対して0.01～10モル当量、好ましくは0.5～3モル当量程度の範囲内で適当に選択できる。また、酸触媒は、前記架橋剤に対して、0.05～2当量程度使用できる。

【0025】架橋反応は、溶媒を用いて行なうこともできるが、溶媒の不存在下で行なうのが好ましい。反応は、例えば、80～250℃、好ましくは100～200℃程度で行なうことができる。反応は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスのような非酸化性雰囲気中、攪拌しながら行なわれ、攪拌不能となる時点を反応の終点とすることができる。反応時間は、通常、30分～24時間程度である。

【0026】前記架橋反応により生成した炭素前駆体は、熱硬化性を示し、粉粒状、顆粒状、板状、繊維状などに加工できる。すなわち、粉粒状の炭素前駆体は、架橋反応により得られた生成物を、ハンマーミル、ボールミルなどの一般的に粉碎機により粉碎し整粒することにより得ることができる。粒状や顆粒状の炭素前駆体は、加熱し造粒することにより得ることができ、板状の炭素前駆体は、プレス機などにより電極に対応した平板状に加圧成形により得ることができる。また、繊維状の炭素全体は、架橋密度の小さな炭素前駆体を溶融紡糸し、熱

硬化させることにより得ることができる。炭素前駆体の架橋密度は、反応時間、反応温度などにより調整できる。

【0027】前記より明らかなように、前記炭素前駆体を用いると、結合剤を用いなくても、電極に適した平板状に成形することができるという利点がある。

【0028】なお、粉粒状、顆粒状や纖維状の炭素前駆体は、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリル、レーヨン、異方性又は等方性ピッチ、セルロースなどの炭素質化可能な結合剤；エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル、尿素樹脂、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアセタール、ポリカーボネート、フッ素樹脂などの熱可塑性樹脂などと混合し、電極に対応した平板状に成形加工してもよい。前記炭素前駆体を、非酸化性雰囲気中で加熱処理することにより、結晶質と非晶質との割合がコントロールされた炭素質担持体としての負極材を得ることができる。加熱処理は、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオンなどの不活性ガスまたは真空中、500～3000°C、好ましくは700～3000°C程度で前記炭素前駆体を焼成することにより行なうことができる。通常、1500°C以下の温度で焼成すると、少なくとも結晶質部分が炭素化し、1500～3000°C、好ましくは2000～3000°C程度で焼成すると、少なくとも結晶質部分が黒鉛化する。

【0029】このような方法では、負極材中の結晶質部分と非晶質部分との割合を、前記異方性ピッチと等方性ピッチ及び／又は芳香族成分との割合、縮合多環炭化水素及び／又は縮合複素環化合物の種類と架橋剤との割合、架橋剤の使用量、反応時間、触媒量、熱処理条件などにより、容易にコントロールできる。

【0030】また、得られた負極材は、結晶質部分と非晶質部分とが有機的に結合した構造を有する。そのため、負極材に、リチウムやリチウムを主成分とするアルカリ金属を担持させると、結晶質部分では、活物質が層間化合物を形成し、充放電により活物質が正極と負極との間に可逆的に移動すると推測される。一方、層間化合物において充放電を繰返すと、活物質のインターラーション反応により、炭素結晶子の膨脹・収縮が伴う。そして、充放電の繰返し、すなわちサイクル数の増大により、結晶質部の構造が破壊され、活物質を吸蔵できなくなり、電池特性が短時間内に劣化する。これに対して、本発明で使用する負極材は、結晶質部分と結合した非晶質部分が、前記体積膨脹・収縮に対して緩衝作用を示すためか、充放電のサイクル特性が向上する。

【0031】さらに、非晶質部分により、結晶質部分が電気的に孤立した状態となり、この結晶質部分の炭素結晶子において電子の授受が行なわれると推測される。そのため、活物質の吸蔵・放出に関与しなかった炭素結

晶子が活性物質を吸蔵・放出に関与させることができ、負極材の結晶質部分を有効に活用できる。従って、樹枝状活物質の析出を防止できると共に、二次電池における出力エネルギー密度、単位体積当たりの放電容量を増大させることができる。

【0032】活物質としては、リチウム又はリチウムを主成分とするアルカリ金属が挙げられる。好ましい活物質はリチウムである。負極材への活物質の担持は、リチウムイオンまたはリチウムイオンを主体とするアルカリ金属イオンを、前記炭素質負極材の層間にドープする種々の方法により行なうことができる。例えば、リチウムイオン又はアルカリ金属イオンを含む電解液中に炭素質負極材を浸漬し、対極としてリチウム単体を用い、この対極を陽極として電解含浸させる方法などにより活物質を担持させることができる。

【0033】活物質を担持した負極材は、リチウム二次電池の負極として適している。従って、本発明の二次電池は、前記負極材を備えていればよい。前記二次電池は、前記負極、正極、電解液を組合せることにより構成できる。図1はリチウム二次電池の構造を示す概略断面図である。

【0034】リチウム二次電池は、リチウム又はリチウムを主成分とするアルカリ金属が担持された負極1と、正極活物質で構成された正極3と、前記負極1と正極3との間に介在するセパレータ2を備えている。このセパレータ2には、非水溶媒系電解液が含浸されている。前記正極3、セパレータ2及び負極1は、ケース4内に収容され、ケース4の開口部は封口板5で封止されている。また、ケース4と負極1との間には、ニッケルメッシュ、金属金網などで構成された集電体6が配されている。なお、符号7は絶縁パッキンである。

【0035】正極活物質としては、例えば、 TiS_2 、 MoS_3 、 $NbSe_3$ 、 FeS 、 V_{S_2} 、 VSe_2 などの層状構造を有する金属カルコゲン化物、 CoO_2 、 Cr_3O_5 、 TiO_2 、 CuO 、 V_3O_6 、 Mo_3O 、 V_2O_5 、 $V_2O_5(P_2O_5)$ 、 Mn_2O 、 $Mn_2O(Li_2O)$ などの金属酸化物、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの導電性を有する共役系高分子などを用いることができる。好ましい正極活性物質には、 V_2O_5 、 MnO_2 などが含まれる。このような正極活物質は、例えば、ポリテトラフルオロエチレンなどの結合剤で結合させて使用することもできる。

【0036】また、電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-アーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルなどの非

プロトン性溶媒などが挙げられる。これらの電解液のなかで、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソランなどのような強い還元性雰囲気下でも安定なエーテル系溶媒が好ましい。

【0037】なお、電解液としては、一種又は二種以上の前記溶媒に、LiClO₄、LiBF₄、LiClF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiPF₆、LiCl、LiIなどの溶媒和しにくいアニオンを生成する塩を溶解した溶媒が禁用される。

【0038】また、セパレータとしては、保液性を有する材料、例えば、多孔質ポリプロピレン製不織布などのポリオレフィン系多孔質膜などが使用できる。

【0039】二次電池の形状は、円筒型、角型又はボタン型などのいずれの形態であってもよい。

【0040】本発明の二次電池は、ポータブル電子機器の電源、各種メモリーやソーラーバッテリーのバックアップ電源、電気自動車、電力貯蔵用バッテリーなどの広い用途に使用できる。

【0041】

【発明の効果】本発明の方法によれば、出力エネルギー密度、単位体積当たりの放電容量が大きく、充放電のサイクル特性が大きく改善された負極材を得ることができる。

【0042】また、本発明のリチウム二次電池は、出力エネルギー密度、単位体積当たりの放電容量が大きく、充放電のサイクル特性に優れている。

【0043】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0044】実施例1

(1) 炭素材の作製

異方性ピッチとして、軟化点271.3℃、炭素/水素比=1.589、芳香族指数fa0.837、キノリン不溶分40.7重量%、ベンゼン不溶分78.2重量%、FDマスにおける異方性ピッチのベンゼン可溶分の数平均分子量415.0の異方性ピッチを用い、等方性ピッチとして、軟化点83.1℃、炭素/水素比=1.673、芳香族指数fa0.962、キノリン不溶分0重量%、ベンゼン不溶分13.9重量%、FDマスにおける異方性ピッチのベンゼン可溶分の数平均分子量297.6の等方性ピッチを用いた。

【0045】異方性ピッチ60重量部(0.145モル)とメチルナフタレン油40重量部とを混合し、架橋剤としてのバラキシリレングリコールを前記異方性ピッチの平均分子量に対してモル比換算で2当量(40g,

0.29モル)添加し、反応触媒として、p-トルエンスルホン酸を架橋剤に対してモル比換算で0.2当量(5.5g, 0.029モル)添加した。

【0046】混合物を温度150℃で1時間攪拌した。得られた樹脂状炭素前駆体を粉末化し、300℃で加熱硬化させた後、窒素ガス雰囲気中、800℃で2時間焼成した。得られた炭素質粉末を粉碎して、平均粒径74μmの粉末を得た。

【0047】(2) 負極の作製

10 得られた炭素粉末99重量部と、分散型のポリテトラフルオロエチレン[ダイキン工業(株)製、D-1]を固形分として1重量部とを、液相で均一に混合した後、溶媒を一部除去し、ペーストを得た。ペースト2~3mgをニッケルメッッシュに圧着し、200℃で6時間真空乾燥させ、負極材を得た。

【0048】得られた負極材を作用極とし、対極及び参考電極としてリチウム金属を用い、電位が0Vになるまで負極材にリチウムを担持させ吸蔵することにより、負極を得た。なお、リチウムの担持及び吸蔵は、負極材20を基準として、50mA/gの定電流放電下で行なった。

【0049】(3) 電池の作製

図1に示すような構造のリチウム二次電池を作製した。すなわち、電解液として1モル/Lの濃度のLiClO₄を溶解したプロピレンカーボネートを用いるとともに、前記負極1と、電解二酸化マンガンを含む正極3と、ポリプロピレン製不織布を含むセパレータ2と、ケース4と、封口板5と、集電体6及び絶縁パッキン7とを用いて、リチウム二次電池を作製した。

【0050】実施例2

実施例1のステップ(1)において、異方性ピッチ20重量部とメチルナフタレン80重量部とを用いる以外、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

【0051】比較例

実施例1のステップ(1)に代えて、異方性ピッチを空気雰囲気下、350℃で不融化解処理した後、窒素ガス雰囲気中、800℃で1時間焼成する以外、実施例1と同様にして、リチウム二次電池を作製した。

【0052】そして、実施例1, 2及び比較例で得られ

40 たリチウム二次電池の放電特性を次のようにして測定した。すなわち、負極の炭素を基準として50mV/gの定電流充放電を行ない、電池の電圧が2.0Vに低下するまでの容量を、放電容量とした。

【0053】結果を表に示す。

【0054】

【表1】

表

	放電容量 (A h / kg 炭素)	
	第1サイクル	第10サイクル
実施例1	360	295
実施例2	275	272
比較例	250	173

表より、比較例のリチウム二次電池に比べて、実施例1

*図である。

及び実施例2のリチウム二次電池は、初期のみならず、

【符号の説明】

充放電を繰返しても放電容量が大きい。

1…負極

【図面の簡単な説明】

2…セパレータ

【図1】図1はリチウム二次電池の構造を示す概略断面*

3…正極

【図1】

